

УДК 536.24

**IN SITU ИЗУЧЕНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
ВОДОРОДА НА КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

А.К. Саядян, Р.Р. Эльман

Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aks17@tpu.ru

**IN SITU STUDY OF THE EVOLUTION OF A DEFECTIVE STRUCTURE DURING THE ACTION
OF HYDROGEN ON COMPOSITES ON MAGNESIUM AND CARBON NANOTUBES**

A.K. Sayadyan, R.R. Elman

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. V.N. Kudiaryov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aks17@tpu.ru

Abstract. *The materials for the study were magnesium hydride (MgH_2) and a composite based on magnesium hydride and single-walled carbon nanotubes (MgH_2 –5 wt.% CNT). Thermally stimulated desorption experiments were carried out for all samples of magnesium hydride and composites MgH_2 –5 wt. % CNT, with (PAS) and DBA done at the same time. Established that the release of hydrogen during thermal annealing of the composite leads to dramatic changes in the parameters of positron annihilation, which is associated with both the phase transformation of MgH_2 –Mg and the formation of structural defects.*

Введение. Водород все чаще рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных источников альтернативного энергоносителя. Благодаря небольшим размерам и массе, атомы водорода способны накапливаться в кристаллической решетке металлов с образованием гидридов. Поэтому, металлические гидриды наиболее часто используются в качестве материалов-накопителей водорода. Одним из наиболее подходящих материалов для хранения водорода является магний, обладающий низкой стоимостью, достаточной распространенностью в земной коре и высокой емкостью хранения водорода.

Особую роль в процессах сорбции/десорбции играют дефекты, возникающие при взаимодействии материала с водородом. Образующиеся дефекты могут, как существенно снижать емкость по водороду, так и являться эффективными центрами захвата водорода. Для исследования структурных дефектов в системах металл-водород широко применяются методы позитронной аннигиляции, такие как спектроскопия времени жизни (СВЖ) позитронов и спектроскопия доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ). Таким образом, целью данного исследования является применение позитронной спектроскопии для исследования микроструктурных изменений в процессе термостимулированной десорбции водорода из материалов накопителей на основе порошков Mg и УНТ.

Экспериментальная часть. В качестве источника позитронов был использован изотоп $Cu-64$, полученный на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т ТПУ. Материалами для исследования

выступали гидрид магния (MgH_2) и композит на основе гидроксида магния и одностенных углеродных нанотрубок (MgH_2 -5 масс. % УНТ).

Микрофотографии гидроксида магния, УНТ и композита MgH_2 -5 масс. % УНТ представлены на рис. 1.

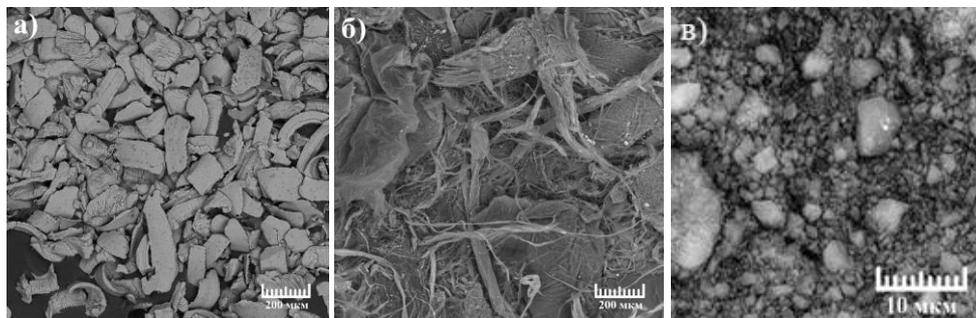


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение порошка магния МПФ-4 (а) и углеродных нанотрубок Tuball (б), композитов MgH_2 -5 масс. % УНТ (в)

Как видно из данных микрофотографий, порошок магния состоит из частиц неправильной геометрической формы (стружка), а углеродные нанотрубки связаны в большие плотные пучки разной длины и толщины. Для получения гидроксида магния и изучения свойств полученного композита использовался специальный автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (GRC). Газофазное наводороживание производилось при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 атмосфер H_2 . По достижению данных значений температуры и давления в камере, образец порошка выдерживался в камере под давлением в течение 5 часов. После выдерживания порошка магния, камера медленно остывала до комнатной температуры. Параметры наводороживания были выбраны исходя из зависимости давления от температуры для диссоциации гидроксида магния.

Результаты. Сбор спектров осуществлялся с частотой 1 спектр ДУАЛ в 15 мин. На рисунке 2 представлен внешний вид экспериментальных спектров, соответствующих порошку MgH_2 +5 масс. % УНТ в зависимости от активности используемого источника позитронов.

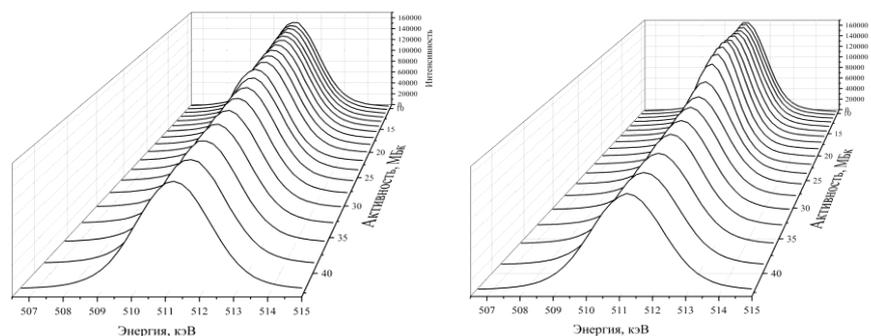


Рис. 2. Внешний вид спектров ДУАЛ для порошка MgH_2 -5 масс. % УНТ в зависимости от активности источника ^{64}Si : слева – порошок при комнатной температуре, справа - ступенчатый нагрев

Из представленных на рисунке данных видно, что с определенного момента (активность около 23 МБк) начинаются значительные изменения в форме спектров нагреваемого порошка, спектр становится уже и выше.

Для характеристики свойств композита и оценки вклада нанотрубок, в дополнение к *in situ* исследованиям, проводился анализ десорбционных свойств композита MgH_2 -5 масс.% УНТ, а также MgH_2 (Рис. 4 а). Для сравнения дефектной структуры исследуемых материалов проводилось дополнительное изучение Mg и Mg-5 масс. % УНТ (Рис. 3б).

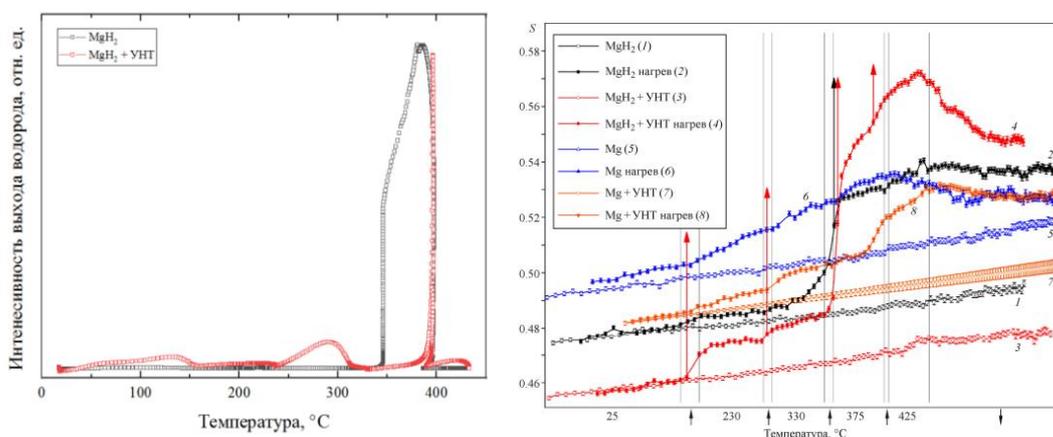


Рис. 3. Зависимость интенсивности выхода водорода от температуры для MgH_2 и композита MgH_2 -5 масс. % УНТ, полученного при измельчении в течение 180 минут со скоростью вращения барабанов 300 об/мин (слева), зависимость S-параметра от температуры отжига материалов (справа)

Анализ выхода водорода при нагреве на газовом реакторе демонстрирует, что в случае отжига композитного материала наблюдаются три максимума интенсивности выхода водорода, два из которых соответствуют меньшим температурам (136 и 288 °С), чем основной максимум выхода водорода, соответствующий диссоциации гидрида магния.

Для выявления особенностей аннигиляции позитронов при исследовании *in situ* в MgH_2 и MgH_2 -5 мас. % УНТ были изучены эффекты аннигиляции в Mg и Mg-5 мас. % УНТ. Результаты исследования зависимости параметра S спектров доплеровского уширения аннигиляционной линии от температуры отжига исследуемых материалов представлены на рисунке 3 (справа). На рисунке видно, что параметр S для спектров с постоянной комнатной температурой увеличивается по мере течения эксперимента. Данный эффект связан с влиянием активности позитронного источника на форму аннигиляционного пика ввиду изменения эффективности системы регистрации. Композит, в свою очередь, обладает сниженными значениями S параметра по сравнению с гидридом магния. Это обусловлено существенным изменением импульсного распределения электронов.

Заключение. В ходе данного исследования было определено, что добавление УНТ к порошку Mg и MgH_2 с последующей активацией приводит к смещению импульсного распределения аннигиляции позитронов в низкоэнергетическую область. Дегидрирование композита MgH_2 -5 масс. % УНТ сопровождается появлением трех максимумов интенсивности выхода водорода при температурах: 136, 288 и 396 °С. Низкотемпературные пики не характерны для порошка MgH_2 и, возможно, обусловлены формированием особой морфологии структуры композита MgH_2 -5 масс. % УНТ. При этом выход водорода при термическом отжиге композита приводит к резким изменениям параметров позитронной аннигиляции, что связано как с фазовым превращением MgH_2 – Mg, так и с образованием структурных дефектов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Наука № FSWW-2023-0005.